

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—116622

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 7/02

識別記号

庁内整理番号  
7106—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月8日

発明の数 5  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 少なくとも部分的に超微細ベーマイト形態にあるアルミナの製造法

⑮ 特 願 昭55—22329

⑯ 出 願 昭55(1980)2月26日

優先権主張 ⑰ 1979年2月26日 ⑱ フランス  
(FR) ⑲ 79 04809

⑳ 発 明 者 テイエリ・デュパン  
フランス国ガルジュ・レ・ゴネ  
ス・リュ・ロペール・ド・リュ  
ザルシュ7

㉑ 発 明 者 ジルベール・ブージュ

㉒ 発 明 者 ロラン・セニユーラン  
フランス国サランドル・アブニ  
ユ・デュ・パルク3

㉓ 出 願 人 ローヌ・プーラン・アンデユ  
トリ  
フランス国75パリ・ユイティエ  
ーム・アブニユー・モンテーニ  
ユ22

㉔ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 少なくとも部分的に超微細ベーマイト形態にあるアルミナの製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 不完全結晶化の及び(又は)無定形の構造を示す活性アルミナの粉末をpH以下のpHを有する水性媒体中で処理することを特徴とする、少なくとも部分的に超微細ベーマイト形態にあるアルミナの水性懸濁液の製造法。
- (2) 活性アルミナが約200~400 m<sup>2</sup>/gの比表面積を示し、粒子の直径が約0.1~300 μmであり、1000℃で焼成することにより測定した焼熱減量が約3~15%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 粒子の直径が1~120 μmであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (4) 活性アルミナの粉末が1~20 μmの直径を有する粒子よりなることを特徴とする特許請求の範囲

第3項記載の方法。

(5) 活性アルミナがアルミニウム水酸化物又はオキシ水酸化物を約400~1200℃の温度の熱いガスの流れ中で1秒の数分の一から4~5秒の間の期間にわたって脱水することによつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の方法。

(6) アルミニウム水酸化物がバイエライト、ヒドロアージライト及びノルドストランドイトよりなる群から選ばれ、アルミニウムオキシ水酸化物がベーマイト及びダイアスポアよりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の方法。

(7) アルミニウム水酸化物がヒドロアージライトであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。

(8) 活性アルミナがNa<sub>2</sub>Oで表わしてソーダの含有量が1000 ppm以下であるように処理されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (9) 処理が気相又は液相中で攪拌下で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (10) 水性媒体が水及び(又は)9以下のpHを有する溶液を与えるべく陰イオンを遊離しながら水中で解離する全ての酸及び(又は)塩からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (11) 陰イオンが一価であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の方法。
- (12) 酸が塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸、亜硫酸、臭化水素酸、塩酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、しゅう酸、マレイン酸、こはく酸、グルタル酸、クロル酢酸及びブロム酢酸よりなる群のうちの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の方法。
- (13) 塩が硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、塩酸アンモニウム、炭酸アンモニウムよりなる群のうちの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の方法。

3

ることによつて得られたアルミナを主体とした生成物。

- (22) 特許請求の範囲第20項記載の懸濁液を乾燥し、550℃以上の温度で焼成した後得られるアルミナを主体とした生成物。
- (23) 特許請求の範囲第20項記載の懸濁液及び(又は)特許請求の範囲第21又は22項記載の生成物を充填剤、結合剤、増粘剤、分散剤、フィルム形成剤、補強剤、膜、触媒担体用ベース材料として使用する方法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも一部分が超微細ベーマイトの形態にあるアルミナの製造法、得られた生成物及びその用途に関する。

フランス国特許第1,261,182号によれば、アルミナの水性分散体を強一塩基性酸のラジカルの存在下に加熱することによつて超微細ベーマイトを製造することが知られている。この方法の主たる不都合の一つは、金属アルミニウムから出発

5

- (14) 懸濁液が $Al_2O_3$ で表わして50重量%以下のアルミナ濃度を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (15) 濃度が2~20%であることを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の方法。
- (16) 陰イオンとアルミナとのモル濃度の比が6以下、好ましくは3以下であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の方法。
- (17) 処理温度が80℃以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (18) 処理温度が120~225℃であることを特徴とする特許請求の範囲第17項記載の方法。
- (19) 処理が置流下に又はオートクレーブ中で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (20) 上記特許請求の範囲のいずれかに記載の方法に従つて得られた少なくとも部分的にベーマイト形態にあるアルミナの水性懸濁液。
- (21) 50~600 $m^2/g$ の比表面積を示し、そして特許請求の範囲第20項記載の懸濁液を乾燥す

4

して得られ、そしてその製造が難しく且つ経済性の少ない塩化又は硝酸アルミニウム溶液のような物質をアルミナ源として使用する必要があることである。

また、フランス国特許第1,381,282号によれば、一般にアルミナ酸ナトリウム溶液を硝酸によつて連続沈殿させることにより得られた無定形水和アルミナゲルの懸濁液又はケーキを60~150℃の温度で発達させることからなる超微細アルミナの製造法が知られている。この方法は、その製造が余りにも微妙であり且つ多数の工程(沈殿、濾過、洗浄、乾燥)を要するところのアルミナゲルのケーキを出発原料として使用することを要求する。

本発明に従う方法は、上記の方法の不都合を克服し、そして入手が非常に容易で且つ非常に安価な一次材料から出発して非常に経済的な条件下で、少なくとも一部分が超微細ベーマイト形態にあるアルミナの製造を特に可能ならしめるものである。

しかし、本発明の方法は、不完全結晶化の及

6

び(又は)無定形の構造を示す活性アルミナの粉末を9以下のpHを有する水性媒体中で処理することを特徴とする、少なくとも部分的に超微細ベーマイト形態にあるアルミナの水性懸濁液の製造法に関する。

本発明において、不完全結晶化の構造を有するアルミナとは、X線解析が低温転移のアルミナの結晶相、即ち、本質上 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 及び $\gamma'$ 相に相当する一本又はそれ以上の拡散線しか示さない図形を与えるようなアルミナを意味する。また、無定形構造のアルミナとは、X線解析が任意の結晶相の特徴的線のいずれも検出しないようなアルミナを意味する。

本発明の方法に従つて用いられる活性アルミナは、一般に、バイエライト、ヒドロージライト若しくはギブサイト、ノルドストランドイトのようなアルミニウム水酸化物又はベーマイト及びダイアスポアのようなアルミニウムオキシ水酸化物の急速脱水によつて得られる。この脱水は、適した装置のどれにおいても、熱いガスの流れによつ

て実施することができる。装置へのガスの流入温度は一般に約400~1200℃にわたり、そして水酸化物又はオキシ水酸化物と熱いガスとの接触時間は一般に数分の1秒から4~5秒の間である。

アルミニウム水酸化物又はオキシ水酸化物の急速脱水によつて得られた活性アルミナのBET法によつて測定された比表面積は一般に約200~400 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、粒子の直径は一般に約0.1~300 $\mu$ 、好ましくは1~120 $\mu$ であり、そして1000℃で焼成することによつて測定されたこのアルミナの強熱減量は一般に3~15%である。これは0.17~0.85の間の $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に相当する。

本発明に従う方法の特別の実施態様によれば、容易に入手でき且つ非常に安価な市販の水酸化アルミニウムであるヒドロージライトの急速脱水により得られる活性アルミナが好ましくは用いられる。このような活性アルミナは当業者には周知であつて、その製造法は特にフランス国特許第

7

8

1,108,011号に記載されている。

用いられる活性アルミナは、そのまま用いることができ、又は $\text{Na}_2\text{O}$ で表わしたソーダ含有量が1000ppm以下であるように処理されてもよい。

用いられる活性アルミナは、粉砕しても又はされなくてもよい。しかし、約1~20 $\mu$ の直径を有する粒子よりなる活性アルミナを使用することが有益であろう。

本発明の方法によれば、不完全結晶化の及び(又は)無定形の構造を示す活性アルミナの粉末は、9以下のpHを示す水性媒体中で処理される。

この処理は、気相で又は液相で実施することができる。好ましくは液相で実施される。さらに、この処理は攪拌下で行なわれる。

用いられる水性媒体は、水及び(又は)水中で陰イオンを遊離しながら解離して9以下のpHを有する溶液を与えるような全ての酸及び(又は)塩よりなつていてよい。

用いられる酸は、水に可溶な強酸又は弱酸であ

つてよい。それらは無機又は有機酸であつてよく、特に有機酸としては水に可溶なモノカルボン酸、ジカルボン酸及びハロゲン化酸が本発明の目的に対して好適である。特に、硝酸、過塩素酸、硫酸、塩酸、よう素酸、臭化水素酸、酢酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、しゅう酸、マレイン酸、こはく酸、グルタル酸、クロル酢酸及びブロム酢酸を用いることができる。

本発明に従つて用いることのできる塩としては、硝酸、塩素、酢酸、しゅう酸、炭酸などの陰イオンを含むもの、特に硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウムがあげられる。

酸及び(又は)塩は、単独で又はそれらの混合物として用いることができる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わした水性媒体中のアルミナ濃度は、約50重量%以下、好ましくは2~20重量%である。

陰イオンとアルミナとのモル濃度の比は広い範

9

10

明で変えることができ、6以下の比が一般に好適であるが、3以下の比がさらに好ましい。

処理温度は約80℃以上、好ましくは100℃以上、特に120～225℃、そしてさらに好ましくは130～180℃である。この処理は、好ましくは、反応体と水の分離を回避するように連続下に又はオートクレーブ中で行なわれる。これらの条件下では、圧力は大気圧よりも高く、好ましくは1～25バール、特に2.5～10バールである。

反応時間は、与えられた媒体及び温度の条件下において超微細ペーマイトを少なくとも部分的に発達させるのに十分でなければならない。この時間は一般に約30分間から70時間、特に1～24時間である。もちろん、この時間は温度が上昇すれば短くなる。反応温度及び時間は、得られる超微細ペーマイトの量に特に影響する。

本発明の方法によれば、少なくとも一部分が超微細ペーマイトの形態にあるアルミナの水懸濁液が得られる。

11

好ましくは活性アルミナ粉末の5～100%、さらに好ましくは40～100%、特に好ましくは60～100%が超微細ペーマイトに変換される。

このアルミナの結晶化した部分は、X線回折により(下記したことの全てにおいて、参照の結晶学的軸はB. C. Lipens氏により文献「Delft」1961に示されたものである)及び高分解能電子顕微鏡により超微細ペーマイトとして特徴づけることができる。

本発明の方法の実施条件により得られた超微細ペーマイトは、デバイーシエラー(Debye-Scherrer)の図形により検出される主要形態特性がフィブリル形態から薄片状形態まで変化することができるような単結晶からなっている。

フィブリル状超微細ペーマイトのデバイーシエラー図形、それから(002)についてのマイクロデンストメリーによれば、この物質が単一の結晶学的方向に本質上発達した単結晶であつてその形態が長く且つ狭いストリップ(非常に減衰した

12

反射面(020)及び(125)、通常の強度の(105)から長く且つ非常に狭いストリップ(欠如した反射面(kk1)、ハレーション(012)及びはつきりした反射面(200))まで発達できるような単結晶を与えるペーマイトであることが示される。単結晶の伸長方向は十分に結晶化したペーマイトについて想定された二重の重合体連鎖の方向であり、軸aに対応する。この方向に沿つての単結晶は約500～5000Å(ワーレン法及びBET法)の寸法を有し、また二つの他の結晶学的方向に沿つた寸法はほぼ10～100Åである(BET法の結果により概算)。

フィブリル状超微細ペーマイトの電子微小回折図形は、束(又は繊維)状フィブリルの結合によつてしばしば配向した物質の特徴を示す。

110℃で乾燥したこのフィブリル状超微細ペーマイトは、約50～600m<sup>2</sup>/gの比表面積を示す(BET法で測定)。

また、薄片状超微細ペーマイトのデバイーシエラー図形によれば、下記の形態、即ち、

13

- ・斜方晶系小板(部分的に消滅した反射面(002)及び(105)、完全に消滅した(008))、
- ・方向(110)に沿つて多分伸びた斜方晶系小板(分離していないダブレット(020)、(105)、通常の強度の反射面(002)及び(008))、
- ・長く且つ広つたストリップ(部分的に消滅した反射面(002)、完全に消滅した(008)及び(105))、

の形態で十分に結晶化したペーマイトのオキシドリル面に相当する劈開面(002)をさらに示す板状外觀の多数の特徴的反射面が現われる。

さらに、この薄片状超微細ペーマイトに適用されたワーレン法は、微結晶が約100～5000Åの間の少なくとも二つの成長寸法を示し、そして第三の寸法をなす微結晶の厚さが一般に小さく、約20～100Åであることを示す。

また、110℃で乾燥した薄片状超微細ペーマイトは、約50～300m<sup>2</sup>/g(BET法で測定して)の比表面積を示す。

14

本発明を特定の理論に限定しないが、得られた超微細ベーマイトの単結晶の形態は各種の結晶面に吸着したイオンの量及び処理温度によつて著しく影響されるものと思われる。

かくして、一般的には、一定の温度において、処理媒体のpHが低下し且つ陰イオンとアルミナとの間のモル濃度の比が増大するときには、得られた超微細ベーマイトの単結晶の形態は薄片状形態から上記のファイブリル形態まで発達していくものと考えられる。

例えば、1.4以下のpHを持ち且つ陰イオンとアルミナとの間のモル濃度の比が0.3以上である硝酸塩媒体で処理する特定の場合においては、得られるベーマイトの形態は完全にファイブリル状であり、単結晶は長く且つ狭いストリップ形態に本質上ある。また、7の処理pH(水)で且つ陰イオンとアルミナとの間のモル濃度の比がゼロの場合では、得られたベーマイトの形態は完全に薄片状であつて、単結晶は本質上斜方晶形小板形態にある。

15

周知の様態により、有機媒体中に分散させた後に共沸蒸留を実施することによつて行なうことができる。

懸濁液を乾燥し、そして600℃で焼成した後、得られた生成物の分析により、ベーマイト系統の特徴であるγ構造の転移アルミナの存在が明らかにされる。

さらに、乾燥し、そして500～1100℃の温度で焼成した後、得られた生成物は、γ、β及びθよりなる群から選ばれた少なくとも一つのアルミナ相を特に含有する。

さらに、乾燥し、そして1100℃以上の温度で焼成した後、得られた生成物はαアルミナを特に含有する。

本発明の方法に従つて得られた懸濁液、そして場合によりこれを乾燥し、また焼成した後、得られた生成物は、超微細ベーマイト系統の物質について一般に記載されている用途に使用される。この中でも、特に、充填剤、結合剤、増粘剤、分散剤、フィルム形成剤、補強剤、膜、触媒担体用の

17

さらに、一般的には、pH及び陰イオンとアルミナとの間のモル濃度の比が一定である場合には、温度の上昇は単結晶を各種の結晶学的方向に増大せしめるものと考えられる。さらに詳しくは、薄片状超微細ベーマイトについては、単結晶の厚さは温度が上昇するにつれて増大し、そして二つの他の成長寸法はわずかに増大する。ファイブリル状超微細ベーマイトについては、軸aの方向に沿つた単結晶の寸法の増大は温度が上昇すると大きく、また二つの他の結晶学的方向に沿つては、温度が上昇すると長く非常に狭いストリップから長く且つ狭いストリップまで、次いで薄片状ベーマイトの長く且つ広がつたストリップまで進化する。

本発明の方法の懸濁液を乾燥して得られるアルミナを主体とした生成物は、約50～600m<sup>2</sup>/gの比表面積を示す。乾燥は、あらゆる方法によつて、特に乾燥室で、流動床乾燥器で、アトマイザーで行なうことができる。少なくとも一部分がファイブリル状超微細ベーマイト形態にあるアルミナからなる生成物については、乾燥は、当業者に

16

基礎材料としての応用をあげることができる。

下記の例は本発明を例示するが、これを何ら制限しない。

#### 例1

ヒドロアージライトを飛散型反応器中において流入温度が約800℃である熱ガスの気流によつて、そして接触時間を約0.5秒として急速脱水することによつて得られた活性アルミナを出発原料アルミナとして用いる。このアルミナは300m<sup>2</sup>/gの比表面積、4%の強熱減量を示し、そして第1図に示すX線図形から、これがγ、η及びκの転移アルミナに共通の240Å及び140Å附近に拡散した線を特に示す不完全結晶化構造のアルミナに係ることが証明される。粒子寸法は、その70%が17μ以下の直径を有するような寸法である。

このアルミナの50gを、7のpHを示す1Lの蒸留水を入れたオートクレーブに導入する(この例では導入される陰イオンの量はゼロである)。オートクレーブを攪拌し、135℃で5時間加熱

18

する。

完全に薄片状形態にある超微細ペーマイトを含有するアルミナの懸濁液が約35%の変換率で得られる。この懸濁液の透過型電子顕微鏡の検査(第2図)から、これが、結晶化した部分については、厚さが約50Åで且つ二つの他の寸法が約800~2500Åである斜方晶系小板よりなる完全に薄片状形態の超微細ペーマイトに係ることが明らかになる。

この懸濁液を110℃の乾燥器で3時間乾燥した後得られた生成物の比表面積は約270 m<sup>2</sup>/gである。

また、乾燥生成物を600℃で焼成した後得られたアルミナは、正方晶形態のアルミナを含有し、そしてその比表面積は約240 m<sup>2</sup>/gであつた。

## 例2

50gの例1に記載したような活性アルミナを、5.4のpHを示す1Lの硝酸アンモニウム水溶液をNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が0.3に等しいような懸濁

19

50gの例1に記載したような活性アルミナを、1.38のpHを示す1Lの硝酸と硝酸アンモニウムの等モル混合物をNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が0.3に等しいような懸濁で入れたオートクレーブに導入する。オートクレーブを攪拌する。150℃で24時間加熱する。

完全に薄片状形態にある超微細ペーマイトを含有するアルミナ懸濁液を約60%の変換率で得る。

この懸濁液の透過型電子顕微鏡検査(第4図)から、それが、結晶化した部分については、厚さが約40Åで、長さが2000~3000Åで且つ幅が150~200Åである長く且つ広がつたストリップからなる完全に薄片状形態にある超微細ペーマイトに係ることが明らかになる。

この懸濁液を110℃の乾燥器で3時間乾燥した後得られた生成物の比表面積は、約200 m<sup>2</sup>/gである。

また、乾燥した生成物を600℃で焼成した後得られたアルミナは正方晶形態のアルミナを

21

で入れてあるオートクレーブに導入する。オートクレーブを攪拌する。150℃で24時間加熱する。

完全に薄片状形態にある超微細ペーマイトを含有するアルミナの懸濁液を約70%の変換率で得る。

この懸濁液の透過型電子顕微鏡の検査(第3図)から、これが、結晶化した部分については、厚さが約50Åで且つ二つの他の寸法が約1500~2000Åである斜方晶系小板よりなる完全に薄片状形態にある超微細ペーマイトに係ることが明らかになる。

この懸濁液を110℃の乾燥器で3時間乾燥した後得られた生成物の比表面積は約160 m<sup>2</sup>/gである。

また、乾燥した生成物を600℃で焼成した後得られたアルミナは、正方晶形態のアルミナを含有し、そしてその比表面積は約140 m<sup>2</sup>/gであつた。

## 例3

20

含有し、そしてその比表面積は約175 m<sup>2</sup>/gである。

## 例4

0.85のpHを示す1Lの硝酸水溶液をNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が0.3に等しいような懸濁で含有するオートクレーブに50gの例1に記載したような活性アルミナを導入する。オートクレーブを攪拌し、130℃で29時間加熱する。

完全にフィブリル形態にある超微細ペーマイトを含有するアルミナ懸濁液を約40%の変換率で得られる。

この懸濁液の透過型電子顕微鏡検査(第5図)から、これが、結晶化した部分については、長さが約2000~3000Åであり且つ二つの他の寸法が約20~50Åである長く且つ狭いストリップからなる完全にフィブリル形態にある超微細ペーマイトに係ることが明らかになる。

この懸濁液を110℃の乾燥器で3時間乾燥した後得られた生成物の比表面積は約300 m<sup>2</sup>/gである。乾燥した生成物を600℃で乾燥した

22

後に得られたアルミナは $\gamma$ 形態のアルミナを含有し、そしてその比表面積は約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

# 例 5

例 1 に記載のものと同じ原料活性アルミナを用い、次いでこの活性アルミナを例 1 ～ 4 に記載の一般的操作法に従つて各種の媒体の存在下に各種の条件下でオートクレープ処理を行なう。

各種の条件及び得られた結果を下記の表 1 に要約する。

23

表 1

試験 n°	オートクレープの条件							得られた生成物の特性			
	媒 体	pH	アルミナ 濃 度 %	除イオン 濃度	温 度 ℃	時 間 H	変換率 %	微 結 晶			150℃で乾燥 した後の比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$
				アルミナ 濃度				幅 Å	長 さ Å	厚さ Å	
1	HNO <sub>3</sub>	0.87	5	0.3	130	2	12	50-75	800-1200	30	306
2	HNO <sub>3</sub>	0.87	5	0.3	130	29	37	50-75	2000-3000	40	304
3	HNO <sub>3</sub>	0.86	5	0.3	150	2	23	50-75	1500-2000	40	315
4	HNO <sub>3</sub>	0.86	5	0.3	150	29	75	100-150	2000-3000	60	182
5	HNO <sub>3</sub>	0.82	5	0.5	170	0.5	29	50-75	1800-2000	30	296
6	HNO <sub>3</sub>	0.82	5	0.5	170	2	44	75-100	1500-2500	50	253

24

表 1 ( 続 )

試験 n°	オートクレープの条件							得られた生成物の特性			
	媒 体	pH	アルミナ 濃度 %	陰イオン 濃度	温 度 ℃	時間 H	変換率 %	微 結 晶			150℃で乾燥した 後の比表面積 m <sup>2</sup> /g
				アルミナ 濃度				幅 Å	長さ Å	厚さ Å	
7	HNO <sub>3</sub>	0.82	5	0.5	170	6	7.5	100-150	2000-3000	60	191
8	HNO <sub>3</sub> -Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.84	5	0.4	150	21	6.5	100-150	1500-3000	50	229
9	HNO <sub>3</sub> -Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.82	5	0.6	150	21	7.0	100-150	2000-3000	60	190
10	HNO <sub>3</sub>	1.48	5	0.15	150	21	7.2	200-500	2000-3000	60	198
11	HNO <sub>3</sub>	0.73	5	0.5	150	21	6.7	50-100	2000-3000	60	203
12	HNO <sub>3</sub>	0.29	5	1	150	21	5.9	50-100	2000-3000	50	233

25

表 1 ( 続 )

試験 n°	オートクレープの条件							得られた生成物の特性			
	媒 体	pH	アルミナ 濃度 %	陰イオン 濃度	温 度 ℃	時間 H	変換率 %	微 結 晶			150℃で乾燥した 後の比表面積 m <sup>2</sup> /g
				アルミナ 濃度				幅 Å	長さ Å	厚さ Å	
13	HNO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.38	5	0.3	150	21	6.3	200-400	2000-3000	70	192
14	HNO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.55	5	0.3	150	21	5.4	600-800	1500-2000	80	213
15	HNO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.66	5	0.3	150	2	5.1	800-1500	1500-2000	80	216
16	HNO <sub>3</sub>	1.26	2	0.3	150	21	7.0	150-300	2000-3000	60	206
17	HNO <sub>3</sub>	0.59	10	0.3	150	21	7.0	50-100	2000-3000	60	214
18	HNO <sub>3</sub>	0.87	2	0.3	150	21	6.0	50-100	2000-3000	60	210

26



表 1 (続)

試験 n°	オートクレープの条件							得られた生成物の特性			
	媒 体	pH	アルミナ 濃度 %	陰イオン 濃度	温 度 ℃	時 間 H	変換率 %	微 結 晶			150℃で乾燥した 後の比表面積 m <sup>2</sup> /g
				アルミナ 濃度				幅 Å	長さ Å	厚 さ Å	
19	CH <sub>3</sub> COOH	3.02	5	0.08	150	21	68	800- 1500	1500- 2500	110	173
20	CH <sub>3</sub> COOH	2.95	5	0.15	150	21	65	800- 1600	1500- 2500	90	198
21	CH <sub>3</sub> COOH	2.90	5	0.3	150	21	57	600- 1000	2000- 3000	70	203
22	CH <sub>3</sub> COOH	2.77	5	1	150	21	71	300-400	2000- 2500	70	180
23	HNO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	1.76	5	0.04 +0.17	150	21	58	800- 1200	2000- 4000	60	218
24	HNO <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> COOH	1.38	5	0.1 +0.17	150	21	61	100-300	1500- 3000	60	195

27

表 1 (続)

試験 n°	オートクレープの条件							得られた生成物の特性			
	媒 体	pH	アルミナ 濃度 %	陰イオン 濃度	温 度 ℃	時 間 H	変換率 %	微 結 晶			150℃で乾燥した 後の比表面積 m <sup>2</sup> /g
				アルミナ 濃度				幅 Å	長さ Å	厚 さ Å	
25	(COOH) <sub>2</sub>	1.14	5	0.05	150	21	23	100-300	1000- 5000	50	268
26	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	7.1	5	0.08	140	4	50	1200- 1500	1500- 2000	150	195
27	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	8.9	5	0.1	150	21	80	400-900	1000- 1500	120	155
28	CH <sub>3</sub> COOH	2.56	5	2	150	21	100	150-200	2500- 3500	90	144
29	CH <sub>3</sub> COOH	2.26	5	3	150	21	98	100-150	2500- 3500	70	165

28

第1図は、本発明に用いられる活性アルミナのX線回折図形である。

第2図は、本発明のアルミナ懸濁液の透過型電子顕微鏡写真である(拡大率200000倍)。

第3図は、本発明の他のアルミナ懸濁液の透過型電子顕微鏡写真である(拡大率100000倍)。

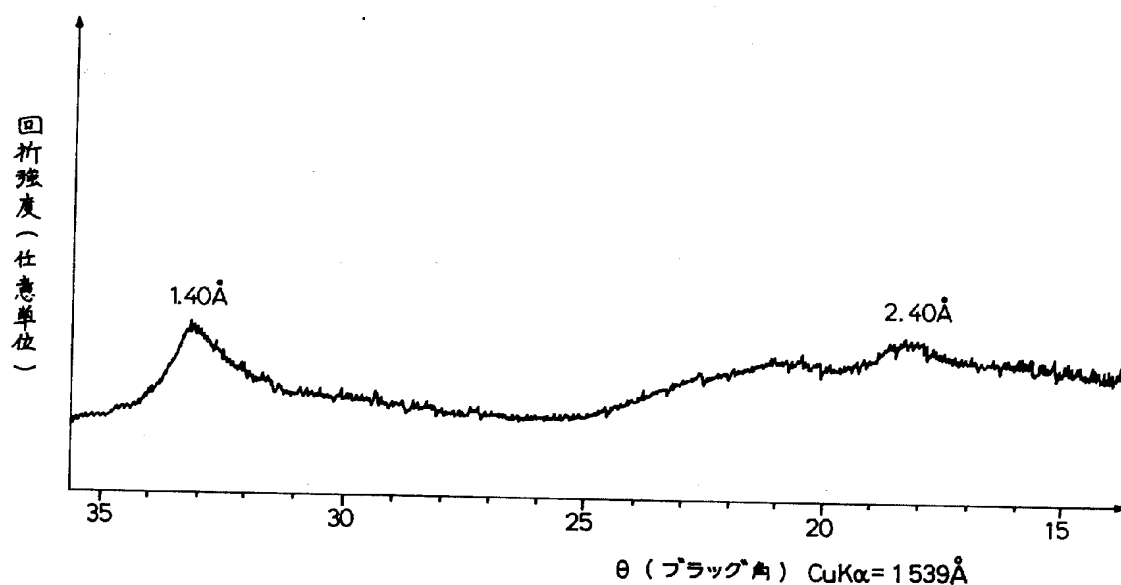
第4図は、本発明の他のアルミナ懸濁液の透過型電子顕微鏡写真である(拡大率100000倍)。

第5図は、本発明の他のアルミナ懸濁液の透過型電子顕微鏡写真である(拡大率100000倍)。

代理人の氏名 倉内基弘   
同 倉橋 暎 

29

第1図



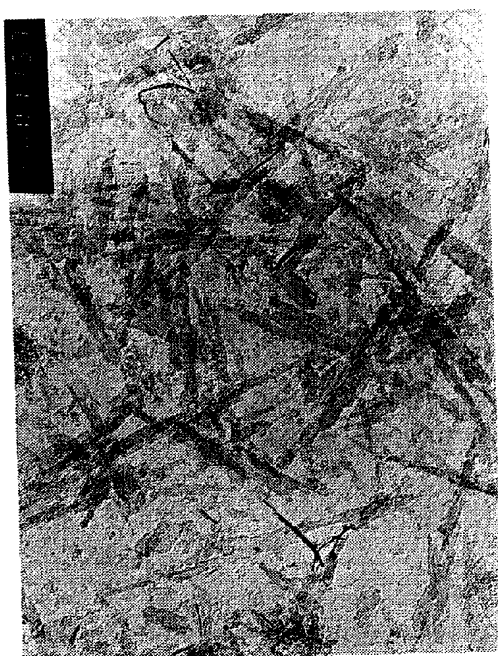
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

